



TITLE:

液体フッ化水素を溶媒とする電解  
フッ素化反応に関する研究(  
Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

張, 泰雄

---

CITATION:

張, 泰雄. 液体フッ化水素を溶媒とする電解フッ素化反応に関する研究.  
京都大学, 1971, 工学博士

ISSUE DATE:

1971-01-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213535>

RIGHT:

氏 名	張 泰 雄 チャン テ ウン
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 241 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	液体フッ化水素を溶媒とする電解フッ素化反応に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 渡 辺 信 淳 教授 吉 沢 四 郎 教授 舟 阪 渡

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、フッ化水素を溶媒とする電極反応について理論および実験的に考察し、次いで7種の有機化合物の電解フッ素化反応を行ない、系統的な解明を試みたもので、緒論、2編および結論の4編からなっている。

第1編においては、電解フッ素化法の概要と特徴、他のフッ素化法との比較について言及し、本研究の意義と目的について論じ、緒論としている。

第2編においては、液体フッ化水素溶液中における各種金属の陽極挙動について検討している。

第2章では、電解フッ素化反応において唯一の陽極材質として用いられるニッケルの溶解と不動態化現象について論じ、その陽極挙動は溶解領域、不動態化領域、フッ素発生領域の3つから成り、不動態化の過程は  $\text{Ni} \rightarrow \text{NiO} \rightarrow \text{Ni}_3\text{O}_4$  であることを確かめている。また  $\text{NiF}_2$  析出による電極の不活性化も観察し、フッ素発生電位以下ではニッケル陽極上に酸化物とフッ化物の混合被膜が生成することを明らかにしている。

第3章ではフッ素発生領域におけるニッケルの陽極特性について検討し、フッ素発生電位が熱力学データからの計算値とよく一致することを確認している。陽極電位の崩壊曲線からのターフェル式の勾配値と、定常分極曲線からの値とが大きく異なることから、フッ素イオン放電の過電圧のほかに表面被膜を通しての過電圧も存在することを認め、また高電位で電極が活性化され、陽極被膜の電子電導性が良くなることを明らかにしている。

第4章では白金および金の陽極挙動について論じ、白金極は  $\text{Pt} \rightarrow \text{Pto} \rightarrow \text{Pto}_2$  なる変化につづいて更に高級な酸化物がかなりの厚さで生成する。金陽極は  $\text{Au} \rightarrow \text{Au}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AuO}_2$  被膜の生成と成長が起る。両極ともイオン電導性の酸化物被膜を通してのイオン種の移動の遅れがみられ、陽極材質としてニッケルよりかなり劣ることを明らかにしている。

第5章ではコバルト、鉄ならびに銅の陽極挙動について論じ、これらの電極は分極すると金属の溶解と

金属フッ化物の析出が起り不働態化し、電極容量は急激に減少する。これは主として格子欠陥の存在によるイオン電流であるという結論を得ている。

第6章では本研究で得られた結論を元に各種陽極材質の陽極挙動を4種類に分類して考察し、保護被膜が生成せず腐食の激しいもの、フッ化物被膜による不働態化が起り電導性が悪いもの、酸化物被膜による不働態化が起りイオン電導性の大きいもの、フッ化物と酸化物と混合被膜による不働態化が起り、電子電導性の良好なものに分け、陽極挙動を総合的に考察している。

第3編においては種々の含チッ素化合物を実際に電解フッ素化し、その反応特性を知ることによって電解フッ素化反応を解明している。第2章では3種のアミンを電解フッ素化し、特にトリエチルアミンの電解条件がフッ素化反応にどのような影響を及ぼすかを詳しく調べ、次の化合物が生成することを明らかにしている。(1) トリエチルアミン構造をそのまま保持したもの、(2) 炭素-炭素結合の裂断から生成するもの、(3) 炭素-チッ素結合の裂断から生成するもの、(4) 部分的にフッ素化された含チッ素重合物。ガス状生成物の電流効率は濃度および電流密度の増加とともに増加し、電解温度は非常に特徴的で、電流効率の極大値を与える温度が存在する。以上の結果と電気化学的測定結果とからアミンのフッ素化反応を考察している。

第3章では尿素およびその誘導体を電解フッ素化し、その電解特性を調べている。主生成物の  $\text{NF}_3$  と  $\text{N}_2$  の生成モル比は、尿素濃度が低いほど、電流密度が高いほど  $\text{NF}_3$  生成に有利であり、また電解液中に含まれる水分は尿素のフッ素化に大きな影響をもつ。以上の結果と電気化学的測定結果とから、尿素のフッ素化機構をフッ素ラジカルによるチッ素原子攻撃型と炭素原子攻撃型の2種類に分けて考察している。

第4章ではニトロソジエチルアミンおよびアセトニトリルをフッ素化し、前者の主生成物は  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{NF}_3$  および  $\text{N}_2$ 、後者の主生成物は  $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{NF}_3$  で、ガス状生成物の電流効率は電解条件によってその影響の仕方が異なる。また炭素-チッ素結合の裂断を受けない生成物  $\text{C}_2\text{F}_5\text{NF}_2$  および  $\text{CF}_3\text{CN}$  を得るには2 mol%,  $2^\circ\text{C}$ 、 $10\sim 20\text{mA}/\text{cm}^2$  なる条件が最適であることを知り、以上の結果と電気化学的測定結果とから、これら化合物のフッ素化機構を考察している。

第5章では7種類の含チッ素化合物のフッ素化反応についての結果を総括し、電解生成物、フッ素化反応に対する電解条件の影響などに関して総合的に論じている。

第4編は以上をまとめた総括ならびに結論である。

## 論文審査の結果の要旨

この論文は、フッ化水素を溶媒とする電極反応について理論的考察を進め、さらに7種の含チッ素化合物のフッ素化について、電解条件の及ぼす効果、電極材質の問題等について系統的な基礎データを収集し、電解フッ素化反応の機構解明を試みている。

従来、有機電解フッ素化反応の唯一の陽極材質、ニッケル極の反応機構について、著者はその表面被膜に着目し、溶媒中に僅かに存在する水によって  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$  なる溶解反応とそれに続いて  $\text{Ni} \rightarrow \text{NiO} \rightarrow \text{Ni}_3\text{O}_4$  なる不働態化反応が起る。また水分の減少とともに  $\text{NiF}_2$  が析出し酸化物との混合被膜を形成す

る。次いで、ニッケル陽極の特性を検討し、従来明確でなかったフッ素発生電位が熱力学より求めた値とよく一致することを確かめている。また、ターフェル式の  $b$  値が定常法と非定常法で異なる理由として、イオン放電によるものの外に、表面被膜を通しての過電圧も存在する。高電位では電極が活性化され、表面状態が変化する。この耐食性のよい被膜が電子電導性を有するため有用な陽極材質となることを明らかにしている。

つぎに未解明の他の陽極材質の陽極挙動を論じ、白金および金はかなりの厚さの酸化物被膜の成長が起る。この被膜の性質は分極の程度により異なるが、膜を通してのイオン種の移動の遅れがみられ、電解フッ素化電極としてはニッケル極より劣ることを認めている。またコバルト、鉄および銅の陽分極では2価または3価のフッ化物被膜を生じて不働態化し、格子欠陥による僅かなイオン電流は流れるが、陽極材質としては不適であることを明らかにしている。

次いで含フッ素化合物を電解フッ素化しフッ素化機構を解明している。電解フッ素化法では水素とフッ素との置換反応、不飽和結合への付加反応ならびに出発物質中の C—C 結合や C—N 結合の裂断反応が競争的に起るが、前二者は裂断反応より極めて速やかに進行し、その理由も明らかにしている。また裂断反応の結果生成するガス状生成物の電流効率に及ぼす影響について詳細な検討を加え、これらの諸例を総括し、試料濃度、電流密度、電解温度は裂断反応を促進又は抑制の両作用を有することを明確にしている。また、電流効率の極大値を与える電解温度が存在するなど、従来低温ほど高収率が得られるという考えを打破した。このような電解条件の特徴的な効果を電極表面におけるフッ素ラジカルと被フッ素化物との濃度比、液体フッ化水素への溶解度、反応系外への逸散速度などの点から考察し、その作用機構を明らかにしている。

以上要するに本論文は、従来合成のみに主眼がおかれていた電解フッ素化法に関し、種々の手法により電極反応を解明すると共に、数種の合成実験を進め、理論の内容を実際に応用したもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。